

<資料>資源回収から見た乾電池中の有価金属

著者	南條 道夫, 竹中 伸也
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	41
号	1
ページ	59-73
発行年	1985-09-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32877

資源回収から見た乾電池中の有価金属†

南 條 道 夫* 竹 中 伸 也**

Battery as a New Resource of Metals.

By Michio NANJO and Shinya TAKENAKA.

1. は じ め に

我が国の非鉄金属の需要は1973年に訪れた石油危機により大幅に減少したが、その後再び増加し、1973年以前の水準に戻って来た。

一方、非鉄金属の供給構造は1960年までは国内鉱山の占める割合がかなりあったが、鉱量枯渇、鉱害問題、海外鉱山の円高による急増により、多くの鉱山が休閉山のやむなきに至っている。1981年度の銅供給では国内鉱出は3.1%、海外鉱出は68.3%***、地金輸入19.3%であった。同年の亜鉛についてはそれぞれ、17.5%、48.3%、15.5%、鉛については33.8%、47.4%、5.1%という供給構造になっている¹⁾。同年の総需要はちなみにそれぞれ、銅135.4万t、亜鉛69.9万t、鉛27.3万tであり、本邦は世界有数の非鉄金属消費国である****。

特に近年の資源保有国に見られる鉱山の国有化、自国技術による地金生産により、消費国よりも強い立場となっており、従来とは異った国際環境となってきた。資源の安定供給確保における本邦のぜい弱性の解決は長期的には海外資源開発の経済協力促進が最も重要であることは言うまでもないが、国内における鉱山の維持、新鉱床の探査と並びリサイクリング技術の開発が供給不安の解消に対して極めて有用と思われる。

リサイクリングによる供給が軌道に乗っている金属にはアルミスクラップの再生処理があり、回収地金の生産量はすでに本邦のアルミ需要の4～5割に達している*****。

本資料は国内に蓄積されている各種の廃棄物を新しい資源（都市鉱山より産出する都市鉱物）と見做し、その回収法を考えてみた。対象として乾電池を選び、その処理法を検討するもので、乾電池の資源性と乾電池の構造及び組成からの知見を基にして、乾電池中の有価金属の回収処理法につき、種々の提案を行うものである。なお前報でアルカリ乾電池の処理試験を行っている²⁾。

2. 廃乾電池の資源性

リサイクリングを考える時、都市鉱物と一般の鉱物資源との顕著な差異はその収集（採鉱）が困難である点にある。

†昭和60年6月13日受理

*東北大学選鉱製錬研究所

**榊原総合研究所

***海外依存度では銅96.5%、鉛78.4%、亜鉛61.0%（1981年度）。

****1980年における世界の資源消費に占める本邦の地位は銅13.9%（第2位）、鉛7.4%（第3位）、亜鉛12.5%（第3位）、アルミ10.7%（第3位）であった。

*****再生に要するエネルギーは新地金を電解で作る場合の21分の1と言われており、サッシ、ダイキャスト、空缶等から再生される。乾電池も亜鉛や鉄の空缶と見て回収すべきであろう。

1) 資源エネルギー庁編：資源エネルギー年鑑'83、通産資料調査会（1983）。

2) 南條道夫、竹中伸也：選研彙、41（1985）、45。

しかしながら、現在乾電池は多くの各地方自治体が分別回収を試みており、回収ルート of 確立は近いと言える。残された問題は乾電池の処理技術の確立である。

処理技術を検討する前提条件として、乾電池が集収された場合の資源としての有価金属の総量がどの程度であるかを試算する必要がある。まず非鉄金属のリサイクルの現状を見てみよう。

2.1 亜鉛及び鉛のリサイクルの現状

電池は大別すると再充電不可能な1次電池（乾電池）と再充電可能な2次電池（鉛蓄電池など）になる³⁾。

鉛バッテリーに関しては、耐用年数が2～3年であり、またそのリサイクルが比較的容易であることから世界各国でその再利用が計られている。

たとえば西独 Stolbeger Zink A. G. 社⁴⁾では国内鉱の不足から鉛バッテリー処理工場を1965年より操業し、2.4万t/年の回収を行っている*。

しかし、本邦では鉛需用の約半分を占める鉛バッテリーのリサイクルは十分でなく、Table 1に示すように鉛のリサイクル量は減少傾向にある。

Table 1 Amounts of lead for batteries and recycled lead in Japan.

Year	Lead for batteries 1000 ton (number)	Ratio to total consumption, %	Recycled lead 1000 ton (%)	Lead for car batteries*(1000ton)
1976	96.2 (—)	41.0	16.7 (7.6)	—
1977	105.0 (—)	42.0	17.6 (7.9)	—
1978	116.3 (26,631,000)	43.1	14.0 (6.1)	166.2
1979	120.6 (28,605,000)	45.2	16.6 (7.5)	186.0
1980	125.5 (32,369,000)	44.7	14.3 (6.5)	198.6
1881	119.0 (32,369,000)	43.4	14.3 (6.5)	199.2
1982	109.0 (30,464,000)	43.8	6.2 (2.8)	187.6
1983	131.5 (32,087,000)	49.3	4.4 (1.8)	206.9

*data obtained from battery maker.

Table 2 Amounts of zinc and aluminium recycled in Japan.

Year	Recycled zinc 1000 ton (%)*	Recycled aluminium 1000 ton (%)**
1976	33.6 (4.4)	—
1977	38.5 (5.0)	—
1978	27.2 (5.3)	—
1979	27.7 (3.5)	775.0 (41.9)
1980	37.5 (4.7)	779.0 (51.3)
1981	44.1 (6.6)	816.0 (50.4)
1982	59.4 (8.8)	753.0 (45.1)
1983	65.8 (9.1)	821.0 (45.0)
1984	—	825.0 (46.5)

*% to total production in Japan.

**% to total consumption in Japan.

一方、亜鉛のリサイクルに関しても Table 2 に示すように少なく、Alを除く非鉄金属のリサイクルには未だに多くの問題があることを示している。Table 2 には Al についても示した。

本邦においても西独における鉛バッテリーの再処理工場に見られる積極性が必要であり、鉛に関しては需要の半分がバッテリー用であることを考えると、より一層の再利用率の向上が考えられてよい。

一方、亜鉛の用途としては鋼板メッキ、ダイキャストなど合金あるいは複合材として用いられ、亜鉛単独で用いられる亜鉛板、亜鉛

*1968年での西独のバッテリー用鉛の需要は9.6万tであり、25%を占める。

3) 電気化学協会編：電気化学便覧，(1984)，410，丸善。

4) Fischer, R.: *Lead and Zinc, Vol. II*, edited by Cotterill, C. H.; Cigan, J. M., (1970), 984, AIME.

末、亜鉛華の割合は少なく、回収は鉛の場合に比較すると困難と言える。

2.2 乾電池中の有価金属量

乾電池を亜鉛資源と見た場合、どの程度の国内鉱に相当するかを試算した。この目的のためには本邦における生産数、種類、組成に関するデータが必要である。

Table 3 には1979年から1983年の5年間に生産された乾電池の種類別生産本数を示した⁵⁾。統計にはより詳細な分類があるが大別すると、マンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池、水銀乾電池、酸化銀乾電池になり、最も使用数の多いのがマンガン乾電池である。しかし最近アルカリマンガン乾電池がその優れた特性から急速に消費量を増加している傾向にあり*、また、水銀、酸化銀乾電池も電気製品の小型

Table 3 Total amount of primary batteries produced in Japan for five years (1979-1983).

Specification of batteries	Number of products in 1000 units	Percentage (%)
Manganese	9,856,091	79.6
Alkaline manganese	1,470,242	11.9
Silver oxide	727,722	5.9
Others (mercury, lithium, etc.)	329,644	2.6
Total	12,383,699	100.0

化の波に乗り多用されている。Table 3 から判るように、全乾電池生産数は12.4億本/5年と極めて多い。

Table 4 は上記のそれぞれの乾電池の組成を示したものである⁶⁾。乾電池が極めて多種の元素から成る都市鉱物であることが判る。

Table 5 は Table 3 とその規格別内訳本数に Table 4 の組成を乗じ、各4分類での1本当りの平均組成を求めたものである。

すなわち、都市鉱物乾電池4種のそれぞれの平均組成を示したものである。たとえばマンガン

Table 4 Compositions of each primary batteries, manganese batteries.

Cell components	Chemical components	Weight of each chemical component(g)			Average weight(g)
		SUM-1	SUM-2	SUM-3	
Anode substances	MnO ₂ (EMD)	20	10	3	10.0
	C	10	5.5	2.3	5.81
Electrolyte	NH ₄ Cl	8	4	1.5	4.14
	ZnCl ₂	3.5	1.5	0.5	1.69
	ZnO	0.15	0.08	0.02	0.51
	H ₂ O	10	4	2	5.05
Cathode substances	Zn	24	11	4.5	12.23
	Pb	0.03	0.014	0.006	0.0155
	Cd	0.01	0.005	0.002	0.00524
	Hg	0.0035	0.0018	0.00036	0.00168
Container and shieldings	Steel and/or plastics	20.5	13.5	5.5	11.85
Total weight(g), (% of consumption)		100 (33.32)	50 (18.97)	20 (57.71)	52.35

*米国では乾電池中のアルカリマンガン乾電池の占める割合は8割にも達している。

5) 通産大臣官房調査統計部編：昭和58年度機械統計年報.，(1983)。昭和57年度機械統計年報.，(1982)。

6) 日本電池器具工業会：都市と廃棄物，14 (1983)，37。

Table 4 (continued) Composition of each primary batteries, alkaline manganese batteries.

Cell components	Chemical components	Weight of each chemical component(g)			Average weight(g)
		LR-20(AM-1)	LR-14(AM-2)	LR-6(AM-3)	
Anode substances	MnO ₂ (EMD)	48	22	6.5	55.14
	C	8	3	1	2.59
Electrolyte	KOH	9	5	1.5	3.39
	ZnO	1.3	0.7	0.2	0.48
	H ₂ O	12.5	6	2	4.48
Cathode substances	Zn powder	18	8.5	2.8	5.38
	Hg	1.3	0.6	0.2	0.46
	Cu-Zn collector	2	1.5	1	1.10
Container and shieldings	Steel (Ni-plated)	32	18	8.5	13.36
	Plastics	6	3	0.8	2.11
Total weight(g), (% of consumption)		150 (20)*	70 (19.61)*	25 (40.39)	53.82

*estimated from manganese batteries consumption ratio.

Table 4 (continued) Composition of each primary batteries, mercury and silver oxide batteries.

Cell components	Chemical components	Weight of each chem. comp. (g)	Chemical components	Weight of each chem. comp. (g)
		Mercury battery MR44(H-C)		Silver oxide battery SR44 (G13)
Anode substance	HgO	0.6	Ag ₂ O	1
	C	0.1	C	0.05
Electrolyte	KOH	0.05	KOH	0.08
	ZnO	0.02	ZnO	0.01
	H ₂ O	0.07	H ₂ O	0.1
Cathode substances	Zn powder	0.2	Zn powder	0.2
	Hg	0.02	Hg	0.02
Container and shieldings	Steel	1.2	Steel	1.2
	Plastics	0.07	Plastics	0.05
Total weight (g)		2.3		2.5

乾電池を1本収集した場合その平均組成は Table 5 の SUM の組成となる。

1本当たりで亜鉛含量の多いのはマンガン乾電池であり、その性状は Table 4 から亜鉛が Zn⁰ (Zn⁰ は金属状態の亜鉛を示す) と ZnCl₂ から成ることが判る*。

Table 5 の平均組成に Table 3 の生産数を乗じることにより、5年間で乾電池用に消費された各金属量が Table 6 に得られる。

すなわち、1979年～1983年の5年間に本邦において、Mn 11万 t, Zn 14万 t, Ag 7 百 t, Fe 14万 t, Hg 9 百 t が使用され、使用済乾電池として廃棄されたことになる。

*この場合の組成は放電によって変化するが全亜鉛量としては使用後も同じである。

Table 5 Average chemical compositions of primary batteries in Japan.

Elements*	Weight of each element (g)			
	Manganese (SUM)	Alkaline manganese(LR)	Mercury (MR)	Silver oxide(SR)
Mn	6.32	34.84	—	—
Zn	13.45	6.15	0.216	0.208
Pb	0.0155	—	—	—
Cd	0.00524	—	—	—
K	—	2.36	0.035	0.056
Ag	—	—	—	0.93
Hg	0.00168	0.458	0.557	0.02
Fe	11.85	13.36	1.2	0.9
C	5.81	2.59	0.1	0.05
O	8.27	25.35	0.126	0.182
N	0.87	—	—	—
H	1.084	—	0.008	0.012
Cl	2.15	—	—	—
Total weight	52.35	53.82	2.3	2.5

*C, O, N, H, Cl which originated from plastics are not counted.

Table 6 Estimation of metals consumed by primary batteries for five years (1979-1983) in Japan.

Metals	Amount of each metal (ton)				Total (ton)
	Manganese battery	Alkaline manganese battery	Mercury battery	Silver oxide battery	
Mn	62,290	51,220	—	—	113,510
Zn	132,560	9,400	71.2	5.8	142,037
Hg	16.6	674	184	14.6	889.2
Fe	116,800	19,640	396	873	137,710
Cd	51.6	(Cu: 1,130)	—	—	51.6
Pb	153	—	—	—	153
(C)	57,260	3,810	33.0	36.4	61,140
Ag	—	—	—	677	677
K	—	3,470	11.5	40.8	3,522
Total	369,131	89,344	696	1,648	460,820

Table 7 Amounts of mercury and cadmium consumed for all kinds of batteries*.

Year	Hg for batteries (ton)	Recovery	Year	Cd for batteries (ton)
1981	29 (10.0%)	—	1977	264 (34.2%)
1982	106 (43.7%)	15.1%	1978	452 (40.0%)
1983	113 (48.6%)	29.1%	1979	542 (42.5%)
1984	121 (53.9%)	1.6%	1980	519 (46.1%)

*() shows the ratio of metals consumed only for batteries to total consumption of each metals.

Table 8 Supply and consumption of

Year	Supply						
	From Ore	Recycled from Hg compounds	Recoverd* from Hg	Import	Total	Soda (Chlor-alkali)	Amalgam
1969	233	9	19	1113	1167	696	—
1970	194	8	12	999	1474	915	—
1971	224	4	7	368	1000	446	—
1972	174	4	23	529	1057	341	—
1973	104	—	4	447	927	339	8
1974	31	—	6	258	615	117	11
1975	—	23	118	58	480	97	21
1976	—	59	591	89	1054	49	15
1977	—	—	49	97	1511	5	14
1978	—	68	215	113	1750	12	21
1979	—	67	662	117	2063	1.7	17
1980	—	72	294	66	1438	1.6	27
1981	—	—	23	54	928	1.5	28
1982	—	—	151	86	932	1.3	7
1983	—	—	43	124	854	1.0	3
1984	—	—	16	53	660	0.5	4
1985**			11	3	465	0.3	0.02

*mainly from soda process.

**estimated.

上記の計算には輸出内訳が不明であるため全量が国内で消費されたと仮定している*。また、アルカリマンガン乾電池での生産内訳は単3 (LR-6) とその他となっているため、マンガン乾電池 (SUM) と同様の消費割合になっているものと仮定して計算したため、Table 6 の金属量は Hg など多少大きく出ている可能性はある。

上記の仮定に基づく計算結果と鉱業協会の報告による電池用水銀およびカドミウム量を Table 7 に示す⁶⁾。

水銀に関して試算では年平均179t, 1981~1984年の電池用水銀は平均92t とほぼ2倍を示している。これはその他の電池を全てMR44として計算したためで、水銀量が多くなった。一方カドミウムについては10.3t と報告されている44t より試算量が少ない。これはニッカド電池 (2次, 再充電可) を含めなかったためであろう。Table 8 には1969年からの水銀の本邦における供給と需要を示した。

乾電池を金属資源と見做し得るかについては、その処理法が最重要因子であるが、一応、亜鉛、マンガン、水銀について回収が100%行われたとしてその資源性を検討した。

亜鉛に関しては年間の国内鉱からの生産量は1981~1983年では24~25万t/年であり、廃乾電池5年分の14万tは国内鉱出の1年分に達していない。

一方、マンガン資源としては金属Mn換算で11万t/5年でありMnの主要用途であるフェロマンガンの生産量 (1977年19万t, 1978年16万t) から見て、乾電池5年分でフェロマンガン1年分に相当するマンガン量となる**。乾電池中には鋼板14万t/5年が存在し、フェロマンガン

*31%程度が輸出であると言われている⁷⁾。

**高炭素フェロマンガン中の平均Mn含有率を80%と仮定、フェロマンガンの他シリコマンガンの需要もある。

7) 高月 紘: 月刊廃棄物, 10 (1984), 107.

8) 日本鉱業協会編: 鉱山地質, 35 (1982), 資20, 36 (1983), 概20, 37 (1984), 概20, 38 (1985), 概21.

mercury in Japan (ton).

Consumption						Total
Reagents (inorganic)	Electrical apparatus	Agriculture (organic)	Batteries	Others	Export	
254	89	53	—	26	41	1159
189	53	2	—	28	13	1200
103	86	—	—	35	32	705
112	89	—	—	43	16	601
82	92	—	—	36	65	622
84	89	—	—	6	46	353
61	62	—	—	27	70	338
95	54	—	—	44	37	294
101	42	—	—	41	144	347
117	35	—	—	50	208	443
123	39	—	—	86	571	838
173	45	—	—	77	288	612
131	50	—	29	50	278	612
74	49	—	106	5	173	341
61	7	—	111	—	25	208
55	7	—	122	—	75	264
25	5	—	—	—	35	—

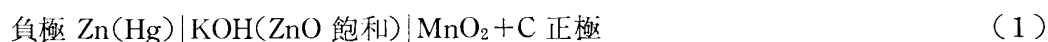
資源としても再生の可能性はある。水銀については年間～100t が乾電池用に消費されており国内の水銀需要⁹⁾ (1977年200 t, 1976年249 t) から見て資源性が高いと言える。しかし、ソーダ工業の余剰水銀問題等もあり、再利用の経済性だけの観点からは亜鉛、マンガ、水銀の資源性はいずれも低いと判断せざるを得ない。

しかし、国内資源の枯渇、主要海外資源国における資源ナショナリズムの高揚等を考えた時、廃乾電池の資源性は今後増々高まると予想される。特に、廃乾電池中の水銀による環境問題を考えると^{9～12)}、廃乾電池の処理は急務と言える。

2.3 乾電池構成物質の性状と電池反応

廃乾電池の処理を考える時、最も考慮すべき点の一つはその複雑な構造にある。

Fig. 1 に筒状アルカリマンガン乾電池 (LR-6, N社) の構造を示した。電池の平均組成については Table 4 に示した値と殆んど変わっていないと思われる。一般にアルカリマンガン乾電池



の電池式は (1) 式で示され、Fig. 1 から判るように周辺部は正極、中央部は負極活物質と集電棒から成っている。放電によって両極活物質は酸化還元反応を起し変化する。

負極活物質の亜鉛に関しては均一な溶解と水素過電圧を高める目的で亜鉛末 (400～200mesh)

9) 村田徳治：月刊廃棄物，8 (1982)，132，9 (1983)，100，10 (1984)，51。

10) 村田徳治：公害と対策，20 (1984)，58，87，21 (1985)，68，91。

11) 児玉 威：月刊廃棄物，10 (1984)，48。

12) 本多淳裕：月刊廃棄物，10 (1984)，107。

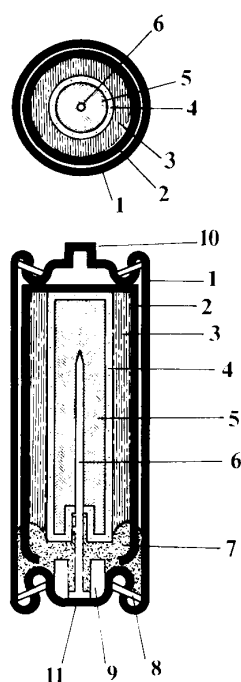
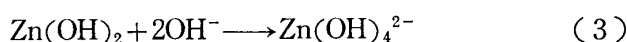
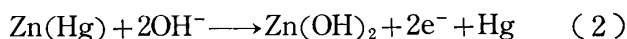


Fig.1 Structure of alkaline manganese battery (LR-6).

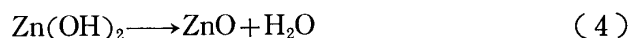
- 1: Steel container
- 2: Steel anode container
- 3: Anode substance($\text{MnO}_2 + \text{C}$)
- 4: Separator made of fiber
- 5: Cathode substance(Zn(Hg))
- 6: Collector made of brass
- 7: Plastic packing
- 8: Plastic shielding
- 9: Gas trap
- 10: Anode plate
- 11: Cathode plate

に 3~10wt% の水銀がアマルガム化されている*。このアマルガム粒子は水酸化カリウム (30~40wt%, 7~10N に相当) に 2wt% から飽和濃度の酸化亜鉛, ZnO を含む電解質とゲル化剤 (CMC: カルボキシメチルセルロース, あるいはポリアクリル酸ナトリウム) と混和され電池中央に充填されている。

このようにアマルガム化された亜鉛は (2), (3) 式に従って酸化溶解し, 亜鉛 1M 65.37g 当り, 2L 個の電子を放出する。ここで L はアボガドロ数 (6.022×10^{23}) である。



(2) 式で生成した Zn(OH)_2 は高 pH のため (3) 式によりさらに反応し, Zn(OH)_4^{2-} , 亜鉛酸イオンを生成する。Table 4 のアルカリマンガン乾電池の Zn, ZnO , KOH 量から計算すると, Zn と OH^- の比は 1.7~1.8 倍となっており, Zn(OH)_4^{2-} の濃度が増加するに従い次の (4) 式の反応により ZnO として亜鉛は析出する**。



電解質中の OH^- は放電に伴なって (2), (3) 式により消費され, 減少するが, 次に述べるように正極活物質からの OH^- イオンの放出により補充される。

一方, 正極活物質は電解二酸化マンガン ($\gamma\text{-MnO}_2$, EMD と略記) が主流であり, 導電性を持たせるためアセチレンの気相熱分解で作った黒鉛 (粒度 $75\mu\text{m}$ 以下, 比表面積 $9\sim 11\text{m}^2/\text{g}$) を 10~25wt% 混合している。この EMD はトンネル構造を取り, 電解質中のイオンを通しやすく, 特に放電時のプロトンの浸入を容易にすると推定されている。

その放電時の反応は (5) 式で示される。EMD は OH^- イオン放出し, Mn(IV) から



Mn(III) まで還元される。この MnOOH は高 pH では溶解し,

*亜鉛は水素よりもイオン化傾向が大きく, 電解質水溶液に対しては放電によらず水素ガスを発生し溶解する, この防止のため亜鉛表面を水銀アマルガムとし水素の発生を抑えている。亜鉛板を用いるマンガン乾電池では表面積が小さく用いる水銀も少量であるが (Table 4), アルカリマンガン乾電池の場合は1984年前半までは7wt%の水銀を添加していた^{13,14)}。

**KOH 水溶液に対する ZnO の溶解度は室温で KOH 10wt% で ZnO 6%溶解する。20%で13%, 30%で18%, 40%で22%と報告されている¹⁵⁾。

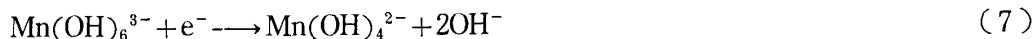
13) 今井淳夫: 日本金属学会会報, **24** (1985), 455.

14) 田中洋一: 科学朝日, (1985), 4月号, 78.

15) McBreen, J.; Cairns, E. J.: *Advances of Electrochemistry and Electroengineering*, ed by. Delahay, P.; Tobias, C. W., **Vol. 11** (1973), 273. John Wiley.



さらにもう一度1電子還元されると Mn(II) に至る。この時、



OH^- イオンは MnO_2 1分子当り、すなわち、Zn 1原子当り2個生成する。このため負極活物質の亜鉛は充分な OH^- が存在するので放電を続行すれば全て溶出してしまう。

放電の程度により正極活物質、負極活物質は変化し、電位 1.5V~1.0V までは MnOOH 、1.0V 以下では $\text{Mn}(\text{OH})_2$ が生成すると報告されている^{3,16,17)}。

以上の電池反応に関する検討は廃棄されたアルカリ乾電池がどのような金属、電解質から成立しているか検討したもので、Table 4 の未使用乾電池の組成とは異っている。すなわち、完全に放電しきった場合 MnO_2 - MnOOH - $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -C-ZnO-Zn(OH)₂-Zn(OH)₄²⁻-KOH-H₂O からなる固液多元系であり、水銀は HgO として溶出していると推定される。

Fig. 2 は亜鉛、マンガン、水銀、鉄の pH-電位図を一緒に示したものである¹⁸⁾。 MnO_2/Zn 比は LR-20 (AM-1) では 2.00、LR-6 では 1.75 となっており、亜鉛全てが溶出しても Mn(IV)、Mn(III) は残留していることになり、Fig. 2 より判るように Hg の酸化が進行する。ただし 1.0V までの放電では両極活物質の当量関係から、

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ まで還元されず、 MnO_2 - MnOOH -C-Zn-ZnO-Zn(OH)₂-Zn(OH)₄²⁻-KOH-H₂O 系となり、水銀は酸化されず金属水銀として負極活物質中の Zn 粒中に残っていると推定される。

以上放電に伴う両極活物質の変化を乾電池処理の立場から検討した。これらの知見は乾式処理では後述するようにあまり問題ではないと予測されるが、浸出等による湿式処理ではその溶存状態、固相での存在形態は重要な因子となる。

2.4 乾電池の構造

前節では主に両極活物質が放電に伴いどのような変化を示すかについて検討した。

ここでは乾電池を処理するに際し、どのような破碎法が有効かなど、鉱石と同様にその存在形態及び形状について検討する。

(1) 式の電池の活物質は Fig. 1 で示されるように、外側を鋼製の筒で覆われ、負極側からプラスチックの栓をした構造となっている。正極活物質は鋼板の内筒に接しており、乾電池上部の正極に接続されている。この鋼製の外筒 (0.1~0.2mm) および内筒 (~0.5mm) はニッケルメッキ (0.5 μm)⁶⁾ をほどこされており極めて耐蝕性に優れている。下部負極板は黄銅製の集電

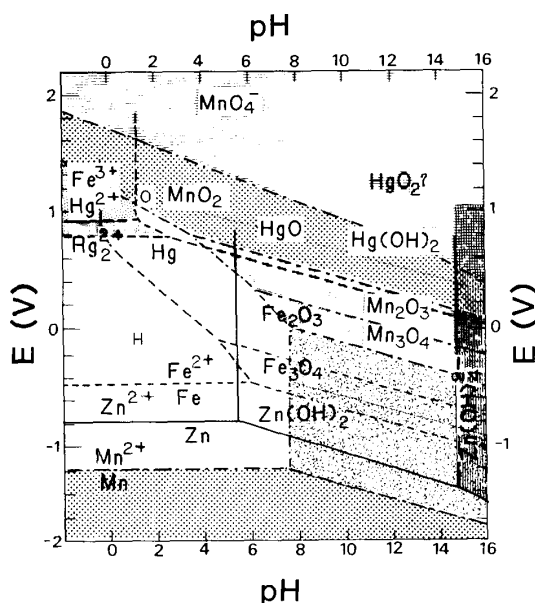


Fig. 2 pH-potential diagram for Mn, Zn, Hg and Fe at 25°C.

16) 吉沢四郎編：電池，(1982)，40，講談社。

17) 吉沢四郎編：新しい電池，(1983)，37，東京電機大学出版局。

18) Pourbaix, M.: *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, (1963), 286, 307, 400.

棒に接しており、集電棒は負極活物質中に挿入されている。集電棒はプラスチック封口板によって正極と絶縁されている。正極の内筒は薄いプラスチック膜で保護され、外筒とは直接触れない構造となっている。

また Fig.1 の構造で特徴的な点は、充電、加熱、短絡による内部圧の上昇を避けるために種々の工夫が施されているところにある。すなわち、気室やガス放出用の細孔および内部に刃物状の突起物を設け、内部圧による破裂を防止し電解質や負極活物質の突出を防止している。

このように乾電池は外部からの圧縮や酸アルカリに対しては強く、しかも内部からの圧力には柔軟な構造に作っていることが判る。この乾電池の構造上の特性は内部の両極活物質、電解質の特性と相俟って、乾電池の解体処理を極めて困難なものにしている。

3. 廃乾電池の処理法

廃乾電池の持つ各々特性を前節で述べたが、廃乾電池の収集の問題が解決されたとしても、その処理には多くの問題があることを前報で明らかにして来た²⁾。

ここでは廃乾電池を都市鉱物と做した場合の処理法について検討する。

処理は誰れが、何処で、如何なる方法で、どの程度まで行うかによって異なってくる。

すなわち、乾電池製造企業、地方自治体、処理専門企業、非鉄製錬企業等が処理に当たるとし、

- 1) 廃乾電池だけを単独で処理し、水銀の回収のみを目的とする場合
- 2) 廃乾電池、体温計、蛍光灯など含水銀廃棄物を処理し、水銀回収のみを目的とする場合
- 3) 1), 2) の場合に亜鉛、マンガン、鉄等の有価金属も水銀同様に回収する場合
- 4) 含水銀廃棄物から水銀を回収した後、亜鉛、マンガン、鉄資源として製錬所に移送する場合
- 5) 亜鉛の製錬所で、乾電池のみを亜鉛精鉱に混入し、水銀、亜鉛、マンガンの回収を計る場合

以上の五案について順次検討を加える。

3.1 水銀のみの回収

1), 2) の含水銀廃棄物からの水銀の回収は北海道常呂郡留辺蘂町の野村興産^(株)が、従来のイトムカ水銀鉱業所での蓄積技術^{19~21)}を生かして行っている*。イトムカ鉱業所における水銀製錬法の概要について若干述べる^{20,21)}。

1936年の大暴風雨により多数の風倒木が発生し、その搬出道路の開さく中、こぶし大の辰砂塊が発見され、1939年より40年間水銀の採掘製錬を継続して来た。辰砂の製錬法はFig.3の硫化物の生成標準自由エネルギー温度図から判るように極めて還元されやすく、230~300°Cで反応が開始し、350~400°Cで急激に進行する。



(9) 式の反応をヘレシヨッフ炉(4.8mφ×4.75m×6段)**により600~700°Cで加熱し、精鉱

*水銀鉱山はイトムカの他にも竜昇殿鉱業所(北進鉱業)、大和鉱山(大和金属鉱業)があった^{22,23)}。これらの廃鉱山にある製錬所も再び処理設備を設け、活用できよう。

**多段式焙焼炉で中心部に回転しているアーム付シャフトを有し、精鉱を下段に送る。

19) 地域交流センター編：やさしい乾電池問題、(1985)、150、地域交流出版。

20) 魚住力太郎、岡本 肇：日本鉱業会誌、84 (1968)、899。

21) 矢嶋澄策、佐藤久隆：日本鉱業会誌、77 (1961)、125。

22) 畑中典郎：日本鉱業会誌、84 (1968)、894。

23) 魚住力太郎、宮野 貢：日本鉱業会誌、84 (1968)、902。

中に含有されている硫化鉄鉱の自然による熱で水銀をガス化し、コンデンサーで冷却してスートとしてスス状の Hg^0 を得たのち、真空蒸溜により99.999%の高純度水銀として販売した。精鉱 (HgS を含む硫化鉄) 品位は1956年～1966年の間では3.3～2.2%，処理精鉱量は年間2000～4000 t に達した。

水銀は極めて蒸気圧が高く 25°C で0.002 mmHg, 127°C で1.054, 227°C で39.657, 327°C で433.547, 357°C で760mmHg, すなわち、1気圧に達する。このため、ヘレショップ炉中での(9)式の反応は気相で行われるとされている (Fig. 3)。焼滓中の Hg は0.1%程度と報告されている²⁰⁾。

含水銀廃棄物としては1979年に最初に広島市が乾電池と蛍光灯を持ち込んだがその量は少ない。大部分が化学工場 (60%)、電気機器関連 (15%)、一般企業 (14%) で、自治体からはわずか7%が送られているという¹⁹⁾。

全処理量は年間2000tと報告されている¹⁹⁾。この7%を占める自治体からの処理量、140tの全てが乾電池と仮定しても Table 3 から推定される1年間の乾電池重量12万tのわずか0.12%である。野村興産の年間処理量2000t前後から推定しても、一企業が処理するには廃乾電池はあまりに多量であることが判る*。

しかも、現在は水銀の回収のみ行い、焼滓は鉄筋コンクリート埋立槽に入れ最終処理を行っており、処理費はt当り10万円と言われている¹⁹⁾ (内2万円は梱包輸送費)。これは廃乾電池の処理が北海道の北見駅から60kmのイトムカ鉱業所で実施されることにも帰因する。Table 3 より1tの廃乾電池には約2万本の乾電池が含まれており、1本当りの処理費は5円となる。焼滓からの有価金属回収の実証プラント (年6000t) により亜鉛、鉄の回収計画が昭和60年度からクリーンジャパンセンターによりイトムカで行われる予定と報告されており¹⁹⁾、その結果が期待される。

3.2 水銀、亜鉛、マンガン、鉄等の回収

イトムカの野村興産の実証プラントにおける亜鉛、マンガン、鉄の回収法がどのような方法か不明であるが、以下に亜鉛の選鉱製錬の知見を基礎に検討を加え、Fig. 4に廃乾電池処理のフローシートを示した。

3.2.1 湿式処理法：前報で乾電池の破碎、浸出の困難性について述べた²⁾。Fig. 4-Iの工程は酸およびアルカリ浸出法により乾電池を処理するもので、前提条件として破碎が不可欠であり、アルカリマンガン乾電池では酸浸出法よりもアルカリによる亜鉛、水銀の浸出が Fig. 3 の pH-電位図から適当と思われる。鋼板および酸化マンガンは酸化物として沈殿し、固液分離される。

一方、酸浸出は前報の浸出結果から見て非常に困難ではあるが亜鉛精鉱浸出残滓の湿式処理に用いられるジャロサイト法 (jarosite, $(\text{Na}/\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ として脱鉄)、ゲーサイト法 (goethite, FeOOH として脱鉄) あるいは 200°C 以下での酸素加圧浸出によるフェマタイト

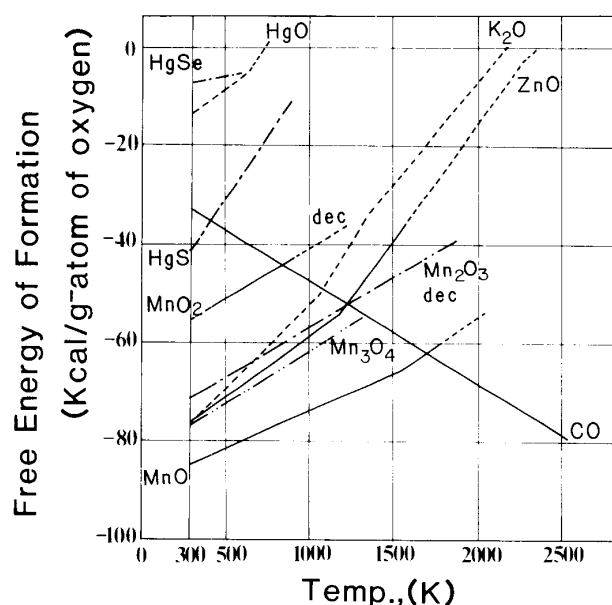


Fig. 3 Ellingham diagram for the formation of battery related metal oxides, HgS and HgSe .

*乾電池の処理場への輸送を考えた時、各地に処理施設が分散しているのが望ましい。

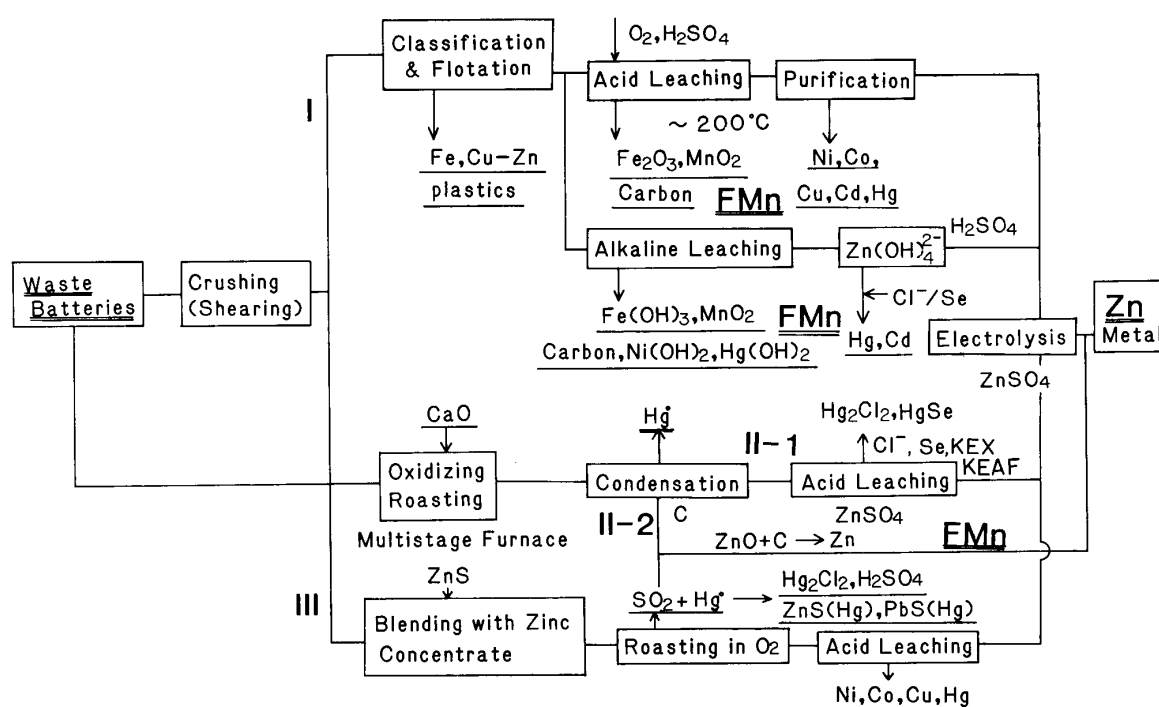


Fig. 4 Flowsheet for the waste battery treatments.

法により脱鉄する方法がある。ただしこれらの湿式処理法では水銀の行方が問題であり、殿物中に水銀が含まれる可能性がある*。

アルカリ浸出では濃アルカリ中に Zn, Hg が溶出し鉄の可溶化は防止できるが Mn が (6) 式に従い可溶化するため Mn(II) まで還元しておく必要がある**。いずれにしても水銀を含む水溶液の処理が不可欠である。乾電池そのままの浸出反応による処理方式は得策ではなく、浄液に多大の努力が必要であろう。

3.2.2 乾式処理法：前報²⁾のアルカリ乾電池及び両極活物質の加熱挙動、水銀の気化挙動、加熱残渣の蛍光X線分析結果から、乾電池の処理法には乾式法が適当であると考えられる。Fig. 4-I は野村興産の場合と同様に乾電池を多段炉で加熱し水銀のみを除去したのち、破碎し、ZnO を硫酸浸出し、ZnSO₄ 水溶液を得て浄液後、電解接取により電気亜鉛を得るものである。

浸出工程を取らない乾式製錬法を II-2 に示した。炭材と混合し、水銀気化工程で得られた ZnO を含む酸化物の混合物を炭材で還元し、Zn⁰ 蒸気を得る方法であるが、900°C~1000°C にするため (Fig. 4), ZnO-MnO_n-Fe₂O₃-FeO 等の混合酸化物スラグを還元することになり、ZnO の選択的還元が可能か検討する必要がある (Fig. 4)。

脱水銀後、溶鉱炉等で上記の酸化物を還元し、スラグフューミング法 (slag fuming process) により、Zn ダストと電炉でフェロマンガ (FMn) を得る方法も興味あるが多量の K₂O の存在がアルカリ乾電池では問題となろう。

Fig. 4-III のプロセスは亜鉛精鉱に乾電池を混合し、酸化焙焼し、SO₂ と共に水銀の蒸気処理するものである。

SO₂ 中の Hg⁰ の処理は甘コウ法、セレン化法等のガス処理により低減できる。焼鉱の硫酸浸出により硫酸亜鉛電解液を調製し電気亜鉛を得るか、乾式で ZnO の炭素還元が考えられる。鉛バ

*鉄粉法による含水銀排水処理法が実施されている。

**Fig. 3 の pH-電位図には示さなかったが pH13 以上で Mn(III) イオンの可溶化が起る。

ッテリーと一緒に処理できる ISP 法も興味ある方法である。

以下に乾電池を亜鉛精鉱に混入して脱水銀する理由について述べる。

4. 亜鉛精鉱中の水銀の処理

II-b 族元素の Zn, Cd, Hg は地殻中に共存し、その濃度はそれぞれ 70, 0.2, 0.08ppm と (875 : 2.5 : 1 の割合) 報告されており、水銀は広く分布している金属元素と言える²⁴⁾。特に水銀鉱化の影響を受けた地域では岩石中に水銀は 10ppm 以上存在するという報告もある²⁵⁾。

水銀はまた硫化鉱の化学探査における指示元素として銅、亜鉛同様に注目されている²⁶⁾。

矢嶋は鉱床学的立場から東北及び関東の既存の鉱山の鉱石より 15~87ppm の水銀を検出し報告した²⁷⁾。水銀は硫化物鉱石のみでなく、石油、石炭などにも含まれ、1900年から大気に放出された水銀量は 10 万 t にも達すると推定されている²⁸⁾。また海水中には 10⁸t の水銀があるとされている²⁸⁾。

亜鉛精鉱中の水銀については Norzink 社の報告がある²⁹⁾。亜鉛精鉱は不純物として辰砂を含み硫酸中に混入していた。報告によると同社で用いる亜鉛精鉱中には 20~500ppm の Hg を含み (平均 350ppm)、特に北欧産の亜鉛精鉱中の水銀は多く、時には 3000ppm に達した*。これらの水銀は亜鉛精鉱の酸化焙焼により、精鉱中の Hg の 95~98% が SO₂ ガスと共に SO₂ 洗滌系統に向い、残りの 2~5% が calcine (焼鉱)に残った。SO₂ 洗滌系では 60~80% の Hg が除去されたが SO₂ 乾燥系統入口 (30~38°C) では 30~40mg/N-m³ の水銀が時として検出され、硫酸中に 100ppm 以上の Hg⁰ をもたらした。

このため Norzinc 社は SO₂ ガス中の Hg⁰ を Hg²⁺ により酸化・固定する甘コウ法を開発し実操業で用いることにより、0.3ppm 以下に硫酸中の水銀を低減した。従来の方法では 200ppm の Hg⁰ を含む硫酸ができると報告されている^{29)**}。

Norzinc 社の甘コウ法は以下の反応を利用する方法である。



すなわち HgCl₂ (昇コウ) を含む水溶液で Hg⁰ を含む SO₂ ガス洗滌することにより、Hg₂Cl₂ (甘コウ) として沈殿を得る (11式)。



しかし、Cl⁻ イオンが過剰の場合 (12) 式により可溶性のクロロ水銀錯体が生成する。



*3000ppm は 0.3% であり選鉱前の水銀鉱石中の Hg 量に匹敵する。

**米国での亜鉛製錬所における水銀に関する報告は Bunker Hill 社排水銀低減の例がある。1970年~72年では 1 日 1.36kg 程度放出されていたが 1976 年には 130 万ドルの設備により 18g/1 日の水準まで低減した (文献 29, p. 628)。ちなみに米国における水銀使用量は、1959 年 1305t, 1969 年 238t であった。

24) 東京天文台編：理科年表, (1985), 684, 丸善。

25) 高島 清, 永井 茂：地質調査所月報, 20 (1969), 343。

26) 星 誠：地球化学探鉱法, (1955), 丸善。

27) 矢嶋澄策：鉱山地質, 9 (1959), 246, 11 (1962), 381, 地学雑誌, 72 (1963), 178。

28) Pryde, L. T.: *Environmental Chemistry*, (1973), 204, Cummings Pub.

29) Steinveit, G.: *Lead-Zinc-Tin '80*, ed by Cigan, J. M., Mackey, T. S., O'Keefe, T. J., (1980), 85, AIME。

しかし, 再び Hg^0 と接触することにより (13) 式で甘コウを再生する.



脱 Hg^0 された SO_2 ガスは接触酸化工程へ送られ, SO_3 を経由し硫酸となる.

25°C , $\mu=0$ における水銀化合物の水に対する溶解度積は $\text{Hg}_2\text{SO}_4: 10^{-6.13}$, $\text{Hg}_2(\text{OH})_2: 10^{-23.7}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2: 10^{-17.9}$, $\text{Hg}_2\text{Br}_2: 10^{-22.2}$, $\text{Hg}_2\text{I}_2: 10^{-28.4}$ と報告されている³⁰⁾. 甘コウよりも溶解度積の小さい Hg_2I_2 等を用いることも可能である*.

以上 Norzinc 社の甘コウ法による水銀除去を報告した. Norzinc 社では上記の方法による水銀処理工程に 60 万ドルを投資し, 600t/d の亜鉛精鉱処理能力を有している. 精鉱中に 350ppm の水銀が存在する場合 600t の亜鉛精鉱中には 210kg の水銀を含むことになり, 年間 76.7t の水銀を処理することになる. この水銀量は年間に本邦で乾電池用に使用される水銀量に匹敵する. 上記の理由から亜鉛精鉱に水銀を含む乾電池を混合し, 乾式亜鉛製錬工程に入れ込む方法が得策と考えられる.

しかしながら, 問題点は数多くあり, 破碎方法, Mn, Fe, K, Ni の除去, 浸出工程を採用した時浄液工程への負担, 生成した甘コウの処理, 蒸留亜鉛中の微量水銀の除去法などの基礎的研究をふまえた一層の取組みが必要であろう.

極めて優れている本邦の亜鉛製錬技術は十分に技術的な対応を可能にし, また亜鉛製錬所は全国に分散しており, 乾電池の収集輸送上は好都合である. したがって, 本提案は製錬所周辺での環境アセスメントを含め住民の同意が得られるならば是非検討して見る必要があると思われる.

硫化鉱と一緒にするため熱源は不要となる利点もあり, 処理費の公的補助等により, 環境一資源問題を解決できるのではなかろうか.

以上 Norzinc 社の例を挙げ, 廃乾電池処理問題を亜鉛と水銀の接点として論じて来た.

水銀の処理法は他にも多く報告されている. 著者らの一人は選鉱剤であるザンセート及びエロフロートを用いて水銀イオンを除去する方法に提案している³¹⁾.

特にエロフロートは強酸性でも安定であり, $\text{Hg}(\text{EAF})_2$ の K_{sp} は 1.6×10^{-34} と小さく, イオン浮選で固液分離できる.

また著者らの一人は閃亜鉛鉱, ZnS を用い, 水溶液中の水銀イオンを除去する方法を報告している³²⁾. すなわち,



S^{2-} イオンによる HgS 沈殿生成は S^{2-} イオン過剰で HgS_2^{2-} の生成が容易に進行する. たとえば 0.1M Na_2S 水溶液 1l 中には HgS の K_{sp} ($10^{-51.8}$ (黒色), $10^{-52.4}$ (赤色)) からは Hg^{2+} , 10^{-51} mol/l とごくわずかであるが $\text{Hg}(\text{HS})_2$ や HgS_2^{2-} 生成のため 8×10^{-3} mol/l の水銀が可溶性 Hg イオンとして存在している³⁰⁾.

このため ZnS や他の硫化鉱を用いる方法は遊離の S^{2-} を抑えしかも, ZnS 表面に Hg を固定するため, コロイド状の HgS の生成や HgS_2^{2-} の生成を防止できる³¹⁾.

*Norzinc 社ではセレン活性化フィルターによる脱 Hg 技術も開発している (Swedish Patent, Nbr 337,598).

30) アンデルス・リングボン, 田中信行, 杉春子訳: 錯形成反応, (1965), 60, 産業図書.

31) 南條道夫, 臼井進之助, 下飯坂潤三: 日本鉱業会誌, 87 (1971), 1004, 88 (1972), 95. 日化誌, (1974), 2205.

32) 下飯坂潤三, 南條道夫, 臼井進之助: 日本鉱業会誌, 88 (1972), 545.

また、ZnSなどの硫化亜鉛をHgガスの吸収剤としても用いることが考えられる。

以上種々の水銀除去法について述べたが、水銀は処理しにくく、動きの早い厄介な元素ではあるが、完全な処理は不可能ではない。

水銀についてのより深い理解こそが必要であり、それらの知見に基づいた処理法を講じるべきである。いたずらにパニックに陥るのではなく、完全な処理の研究こそが今必要であろう。

5. お わ り に

廃乾電池、特に最近使用量の増加しているアルカリマンガン乾電池の処理について検討して来た。

水銀の電池中での働きは極めて優れたものであり、電池の超高性能化に不可欠の元素であることは否定できない。

今後Hgの使用量の低減、亜鉛以外の負極活物質、すなわちLiなどの新しい電池が多量に用いられようが、亜鉛を用いる乾電池の亜鉛負極におけるHgの特効薬的特性は化学エネルギーを電気エネルギーに変換するに際して捨てがたいものであり、回収の徹底により、日本全体としての省エネルギー、省資源が達し得るのではなかろうか。周期律表II-b族のCd、Hgは嫌われ元素の代表であるが、また極めて優れた特性を持っている。それぞれの特性を生かし、しかも処理までをセットにした使用法—廃棄法が考えられるべきであろう。

今後、先端技術の進展により従来には見られなかった種々の化合物を含む工業製品が生産され廃棄される。それらの廃棄処理法の研究は急務であろう。